

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

---

УДК 665.948.1:547.596.4

**С. И. Шпак, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер, А. А. Квеско**  
Белорусский государственный технологический университет

## ПОЛУЧЕНИЕ СОСНОВОГО ФЛОТАЦИОННОГО МАСЛА МЕТОДОМ ГИДРАТАЦИИ $\alpha$ -ПИНЕНА

Исследован процесс гидратации  $\alpha$ -пинена живичного скипидара и отдельно пиненовой фракции в среде органических кислот с целью получения терпеновых спиртов, которые находят широкое применение в качестве флотореагента при обогащении полезных ископаемых в горно-рудном производстве. Установлено, что из органических кислот наилучшие результаты получены при использовании муравьиной кислоты с концентрацией 70%. Процесс гидратации  $\alpha$ -пинена в среде данной кислоты является экзотермическим, и чтобы уменьшить скорость протекания побочных реакций, необходимо поддерживать постоянную температуру на уровне 65°C.

Основным компонентом скипидара, приводящим к образованию  $\alpha$ -терпинеола, является  $\alpha$ -пинен; содержание 3-карена, терпинолена и лимонена в реакционной смеси практически не менялось, что свидетельствует об их устойчивости в среде 70%-ной муравьиной кислоты.

Максимальное содержание терпеновых спиртов (60,1%) получено при использовании  $\alpha$ -пиненовой фракции при соотношении  $\alpha$ -пинена к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,1 в течение 3 ч. Увеличение продолжительности реакции гидратации приводит к снижению содержания терпинеолов в реакционной смеси из-за протекания вторичных изомеризационных процессов.

**Ключевые слова:** гидратация, скипидар, пинен, муравьиная кислота, терпеновые спирты, терпинеол, флотационное масло.

**S. I. Shpak, T. V. Chernysheva, V. L. Fleisher, A. A. Kvesko**  
Belarusian State Technological University

## PREPARATION OF PINE FLOTATION OIL BY HYDRATION WITH $\alpha$ -PINENE

The hydration of  $\alpha$ -pinene of gum turpentine and separately pinene fractions in the organic acids media for the purpose of obtaining terpene alcohols, which are widely used as flotation reagent for mineral processing in mining production were studied. The best results are obtained among the organic acids when 70% formic acid is used. The  $\alpha$ -pinene hydration process in the acid imedium is exothermic, and it is necessary to maintain a constant temperature of 65°C to reduce the rate of side reactions.

The main component of turpentine, resulting in the formation of  $\alpha$ -terpineol is  $\alpha$ -pinene; 3-carene, terpinolene, and limonene contents do not practically change in the reaction mixture, which testify their stability in 70% formic acid media.

The maximum content of terpene alcohols (60,1%) was obtained when using  $\alpha$ -pinene fraction at a ratio of  $\alpha$ -pinene and 70% formic acid 1.0 : 1.1 for 3 hours. Increase of the duration of hydration reaction leads to the decrease in the content of terpineol in the reaction mixture due to the secondary isomerization processes.

**Key words:** hydration, turpentine, pinene, formic acid, terpene alcohols, terpineol, flotation oil.

**Введение.** Возрастающая потребность многих отраслей промышленности в продукции лесохимических производств требует разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе экстрактивных веществ древесины, таких как канифоль и скипидар. При этом возможно получение широкого ассортимента ценных химических продуктов

для медицины, сельского хозяйства, фармацевтической, парфюмерно-косметической, горно-рудной и других отраслей промышленности.

Особый интерес представляет переработка скипидара, который является единственным крупным источником терпенов – ценного сырья для синтеза разнообразных веществ. Общеизвестны такие продукты химической переработки

скипидара, как синтетическая камфора, технический камфен и их полихлорпроизводные (инсектициды), окситерпеновые смолы, политерпены, синтетические душистые вещества и флото-реагенты (синтетическое сосновое масло) и др.

Однако такое ценное сырье, как скипидар, и по настоящее время в Республике Беларусь на 90–95% применяется в натуральном виде в качестве растворителя и только небольшая часть перерабатывается во вторичные продукты.

Одним из перспективных направлений переработки живичного скипидара во вторичные продукты является получение соснового масла, которое используется в качестве флотационного реагента при обогащении полезных ископаемых в горнорудном производстве.

Флотация – один из методов обогащения полезных ископаемых. Он основан на различии в физико-химических свойствах мелких твердых частиц (минералов), приводящем к различной смачиваемости их поверхности жидкостью (преимущественно водой) и разной способности прилипать к поверхности раздела фаз, как правило, жидкость – газ.

Сосновое флотационное масло – смесь терпеновых спиртов. При незначительных его добавках в пульпу (смесь измельченной руды с водой) в случае продувки ее воздухом образуется устойчивая пена, что обусловлено содержанием в масле основного поверхностно-активного компонента – терпеновых спиртов, которые создают условия для селективного извлечения минералов из пульпы. Достоинство соснового масла: образующаяся пена объемна, мелкопузырчатая и легко разрушается. Сосновое масло показало свою эффективность при обогащении калийных руд флотацией сильвинита. При этом концентрат извлекают с выходом 26–28%, в котором содержится 78–82% всего находящегося в руде сильвина (KCl).

Терпеновые спирты имеют и другие области применения. Они обладают приятным цветочным запахом:  $\alpha$ -терпинеол – запах сирени,  $\beta$ -терпинеол – запах гиацинта,  $\gamma$ -терпинеол – запах розы. Вследствие этого они широко используются в качестве отдушек для мыла и синтетических моющих средств.

Сложные эфиры терпинеолов и уксусной кислоты в виде смеси изомеров используют для составления парфюмерных композиций и отдушек.

В мире производится более 40 тыс. т терпинеола ежегодно, однако в Республике Беларусь отсутствует производство терпеновых спиртов, но при этом имеется богатая сырьевая база для их получения.

Целью работы является изучение динамики и отработка режимов гидратации  $\alpha$ -пинена в присутствии органических кислот с получением максимально возможного выхода терпинеолов.

**Основная часть.** Объектом исследований являются живичный скипидар и  $\alpha$ -пинен – основной компонент скипидара.

Из литературных источников известно, что наиболее перспективным методом получения терпеновых спиртов является гидратация  $\alpha$ -пинена в среде органических кислот, например муравьиной. Он основан на способности  $\alpha$ -пинена присоединять воду с образованием одноатомных спиртов [1].

Механизм превращения  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов в терпеновые спирты протекает с раскрытием четырехчленного кольца пиненов в присутствии кислот (рис. 1). В присутствии протона молекула  $\alpha$ -пинена (или  $\beta$ -пинена) образует карбониевый ион, который изомеризуется с последующим превращением образующихся карбониевых ионов в непредельные терпеновые углеводороды либо в непредельные терпеновые спирты [2].

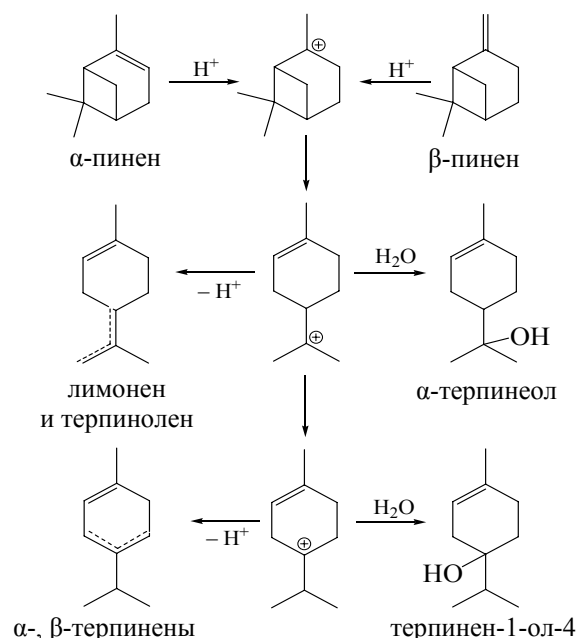
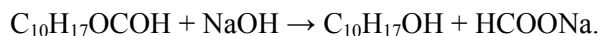
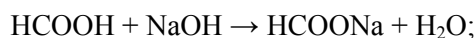
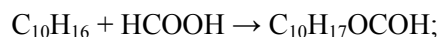
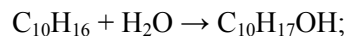


Рис. 1. Механизм изомеризации пиненов

На практике процесс получения терпеновых спиртов методом гидратации состоит из следующих стадий: гидратация и этерификация  $\alpha$ -пинена; нейтрализация избыточной кислоты; омыление терпенилформиата; ректификация терпинеола, если в этом есть необходимость. Получение терпеновых спиртов можно представить уравнениями [3]:



Предварительные исследования показали, что наилучшие результаты по гидратации  $\alpha$ -пинена получаются при использовании муравьиной

кислоты с концентрацией 70%. Поэтому в дальнейшем гидратацию скипидара и  $\alpha$ -пинена проводили в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты при их различном соотношении.

Процесс получения терпеновых спиртов осуществляли в три стадии.

*Стадия 1.* В трехгорлую колбу на 250 см<sup>3</sup>, снабженную механическим перемешивающим устройством, контактным термометром с терморегулятором и капельной воронкой, помещали 100 см<sup>3</sup> скипидара. Нагревали содержимое колбы до температуры 40°C и при этой же температуре медленно по каплям из капельной воронки добавляли рассчитанное количество муравьиной кислоты. Наблюдали самопроизвольное повышение температуры до 70°C в силу того, что реакция является экзотермической. При выходе на постоянный температурный режим реакционной массы 65°C через час отбирали пробы для контроля за ходом протекания гидратации. Качественный и количественный анализ отобранных проб проводили с помощью газожидкостной хроматографии.

Реакционную смесь выдерживали в течение 4–5 ч, поддерживая постоянный температурный режим на уровне 65°C.

При достижении плотности верхнего «масляного» слоя 0,890–0,900 г/см<sup>3</sup> реакцию гидратации считали законченной.

*Стадия 2.* Содержание реакционной колбы переносили в делительную воронку для отстаивания. Нижний водный слой сливали, а верхний слой нейтрализовали водным раствором гидроксида натрия концентрацией 17,5% с выдержкой 10–15 мин. После проведения нейтрализации нижний водный слой сливали, а верхний «масляный» слой несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод.

*Стадия 3.* Полученную после нейтрализации органическую часть подвергали омылению. Содержащийся в ней терпенилформиат омыляли водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 40%. Для этого к полученной органической массе добавляли рассчитанное по данным хроматографического анализа количество гидроксида натрия и выдерживали в течение 60 мин при температуре кипения смеси. После охлаждения смесь переливали в делительную воронку и несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

В табл. 1–3 представлены результаты гидратации скипидара с различным количеством 70%-ной муравьиной кислоты.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что основным компонентом скипидара, приводящим к образованию  $\alpha$ -терпинеола, является  $\alpha$ -пинен, содержание которого уменьшается практически в два раза после первого часа гидратации. После окончания процесса

гидратации содержание  $\alpha$ -пинена в реакционной смеси составляло от 2,84 до 6,01%.

Концентрация 3-карена в реакционной смеси на протяжении всего процесса практически не изменялась, что говорит о том, что в этих условиях в 3-карене не происходит раскрытие кислотами 3-членного цикла с последующей изомеризацией, что могло бы привести к образованию терпеновых спиртов.

Что касается других терпеновых углеводов (компонентов скипидара), таких как терпинолен и лимонен, то с увеличением продолжительности процесса гидратации их содержание в реакционной среде, хоть и незначительно, но увеличивалось.

После 5 ч выдержки реакционной смеси содержание лимонена увеличивалось до 10,22% и терпинолена до 15,24%. Это говорит о том, что наряду с процессом гидратации  $\alpha$ -пинена идут побочные процессы, обусловленные кислотной изомеризацией терпеновых углеводов, происходящих в условиях данной реакции.

Так как целью наших исследований являлось получение терпеновых спиртов, то здесь можно отметить следующее.

Содержание  $\alpha$ -терпинеола в реакционной смеси увеличивалось со временем, достигало максимального количества после 3 ч синтеза и составляло 21,74% (табл. 3) или 21,40% через 4 ч синтеза (табл. 2). В дальнейшем при увеличении продолжительности процесса содержание  $\alpha$ -терпинеола во всех опытах снижалось, что, вероятно, связано с увлечением скорости протекания вторичных изомеризационных процессов с его участием.

Как уже было сказано выше, наряду с образованием терпеновых спиртов в реакционной смеси может идти реакция этерификации, приводящая к образованию эфира (терпенилформиата), который после последующего омыления щелочью приводит к образованию терпеновых спиртов, что способствует увеличению выхода терпинеолов. По данным хроматографического анализа максимальное содержание терпенилформиата (5,60%) наблюдалось после 3 ч выдержки реакционной смеси, после чего его содержание уменьшалось. Таким образом, максимальный выход терпинеолов можно получить после 3 ч выдержки реакционной смеси при температуре 65°C в соотношении  $\alpha$ -пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3.

В аналогичных условиях проведен процесс гидратации скипидара в присутствии 70%-ной уксусной кислоты. Исследования показали, что в среде данной кислоты эта реакция практически не протекает. После 3 ч гидратации в реакционной смеси было обнаружено только 2,5% терпеновых спиртов.

Таблица 1

Состав реакционной смеси при соотношении  $\alpha$ -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 0,9

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	
	Содержание, %					
$\alpha$ -Пинен	59,86	28,80	18,60	13,21	12,34	11,84
3-Карен	27,06	27,32	30,35	28,40	28,02	28,72
Лимонен	4,40	5,32	17,21	9,20	8,39	8,39
Терпинолен	2,23	7,90	11,22	12,22	12,00	12,21
$\alpha$ -Терпинеол	–	12,70	13,43	18,53	18,15	23,60
Терпенилформиат	–	4,90	3,64	4,53	4,05	–

Таблица 2

Состав реакционной смеси при соотношении  $\alpha$ -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,0

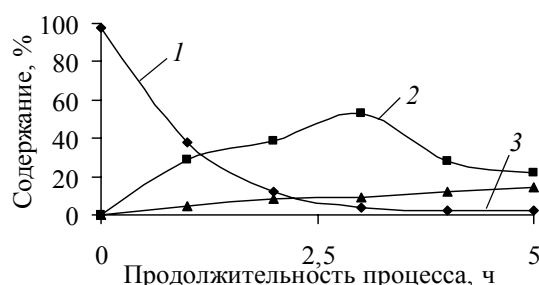
Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч						Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	5	
	Содержание, %						
$\alpha$ -Пинен	59,86	36,61	21,35	11,86	10,09	6,01	10,65
3-Карен	27,06	30,44	32,03	31,63	29,97	31,27	27,99
Лимонен	4,40	6,45	7,52	9,22	7,53	9,22	8,76
Терпинолен	2,23	5,17	7,93	8,73	10,19	13,70	12,89
$\alpha$ -Терпинеол	–	10,01	14,72	18,00	21,40	13,12	19,5
Терпенилформиат	–	2,57	4,06	5,90	4,50	3,59	–

Таблица 3

Состав реакционной смеси при соотношении  $\alpha$ -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч						Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	5	
	Содержание, %						
$\alpha$ -Пинен	59,86	32,60	20,32	5,82	6,41	2,84	2,27
3-Карен	27,06	29,34	30,39	30,45	29,58	31,94	30,86
Лимонен	4,40	6,50	7,18	8,52	10,47	10,22	8,46
Терпинолен	2,23	7,79	2,67	11,21	14,82	15,24	15,83
$\alpha$ -Терпинеол	–	8,44	19,54	21,74	16,72	13,62	22,14
Терпенилформиат	–	5,73	6,60	5,60	3,44	4,16	–

Кроме этого, проведены исследования процесса гидратации  $\alpha$ -пинена в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты в тех же условиях. Анализ хроматографических данных показал, что максимальное содержание образовавшихся терпеновых спиртов (53,13%) наблюдается после 3 ч синтеза в соотношении  $\alpha$ -пинена и 70%-ной муравьиной кислоты 1,0 : 1,1 (рис. 2).

Рис. 2. Динамика накопления  $\alpha$ -терпинеола:1 –  $\alpha$ -пинен; 2 –  $\alpha$ -терпинеол; 3 – лимонен

После омыления реакционной смеси получали продукт с содержанием терпеновых спиртов 60,1%. Увеличение продолжительности реакции

гидратации приводит к снижению содержания терпинеолов в изомеризационной смеси.

Необходимо отметить, что в изомеризате, содержащем после омыления 60,1% терпеновых спиртов, через 48 ч наблюдали выпадение кристаллов  $\alpha$ -терпинеола. Это связано с тем, что терпеновые спирты ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -терпинеолы) по своей природе кристаллические вещества. Они хорошо растворяются в терпеновых углеводородах, и если их содержание достаточно большой концентрации, они могут образовать в терпеновых углеводородах насыщенный раствор, из которого в последующем способны вырастать игольчатые кристаллы  $\alpha$ -терпинеола.

**Заключение.** Изучен процесс гидратации  $\alpha$ -пинена живичного скипидара и отдельно его  $\alpha$ -пиненовой фракции в среде органических кислот. Установлено, что максимальный выход терпеновых спиртов достигается в среде 70%-ной муравьиной кислоты за 3 ч при температуре 65°C и составляет при гидратации скипидара 27,4%, а при использовании  $\alpha$ -пиненовой фракции – 60,1%. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к снижению выхода

терпеновых спиртов и увеличению выхода побочных продуктов синтеза. Оптимальное соотношение реагентов при гидратации  $\alpha$ -пинена живичного скипидара и отдельно его  $\alpha$ -пиненовой фракции к 70%-ной муравьиной кислоте составляет 1,0 : 1,3 и 1,0 : 1,1 соответственно.

Для получения товарного флотационного масла, основным компонентом которого являются терпеновые спирты, продукт гидратации живичного скипидара, содержащий терпеновые спирты и значительное количество непрореаги-

ровавших и изомеризованных терпенов, необходимо подвергать ректификации. Чтобы уменьшить риск протекания нежелательных побочных реакций, ректификацию необходимо проводить под вакуумом. Если же проводить гидратацию фракции  $\alpha$ -пинена, то для получения терпеновых спиртов в качестве флотореагента продукт гидратации не обязательно подвергать ректификационной разгонке, так как содержание терпенолов в конечном продукте соответствует требованиям, предъявляемым к флотомаслу [4].

### Литература

1. Выродов В. А., Кислицын А. Н., Глухарева М. И. Технология лесохимических производств. М.: Лесная пром-сть, 1987. 350 с.
2. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И. И. Ильина [и др.] // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2004. № 3. С. 38–51.
3. Богданович Н. И. Расчет материальных и тепловых балансов лесохимических производств. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2012. 162 с.
4. Масло сосновое флотационное. Технические условия: ГОСТ 6792–74. Введ. 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1981. 7 с.

### References

1. Vyrodov V. A., Kislicyn A. N., Gluhareva M. I. *Tehnologija lesohimicheskikh proizvodstv* [The technology of wood chemical industry]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 350 p.
2. Il'ina I. I., Maksimchuk N. V., Semikolenov V. A., Burov A. N. Catalytic synthesis of aromatic substances from plant monoterpenes. *Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva* [D. I. Mendeleev Russian Chemical Society Journal], 2004, no. 3, pp. 38–51 (In Russian).
3. Bogdanovich N. I. *Raschet material'nyh i teplovyh balansov lesohimicheskikh proizvodstv* [Calculation of material and heat balances in wood chemical industry]. Arhangel'sk: IPU SAFU Publ., 2012. 162 p.
4. GOST 6792-74. Pine flotation oil. Technical specifications. Moscow, Standartinform Publ., 1981. 7 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Шпак Сергей Иванович** – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak\_s@belstu.by

**Чернышева Тамара Владимировна** – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva\_t@belstu.by

**Флейшер Вячеслав Леонидович** – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v\_fleisher@list.ru

**Квеско Александра Андреевна** – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

### Information about the authors

**Shpak Sergey Ivanovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak\_s@belstu.by

**Chernysheva Tamara Vladimirovna** – Senior Researcher, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva\_t@belstu.by

**Fleisher Vyacheslav Leonidovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_fleisher@list.ru

**Kvesko Aleksandra Andreevna** – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 20.02.2016